

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-012780

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl.

C08G 63/183

(21)Application number : 2002-120557

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 23.04.2002

(72)Inventor : NAKAMURA HIDEKI

(30)Priority

Priority number : 2001132321 Priority date : 27.04.2001 Priority country : JP

(54) POLYTRIMETHYLENE TEREPHTHALATE POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To feed a polytrimethylene terephthalate polymer excellent in mechanical properties and remarkably improved in retention of mechanical strengths under high temperature and humidity.

SOLUTION: This polytrimethylene terephthalate polymer comprises 1-20 wt.% component having 1,000 to 100,000 number-average molecular weight, 1.2-5.0 molecular weight distribution (Mw/Mn) and $\geq 100,000$ molecular weight.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polytrimethylene terphthalate polymer with which 1000-100,000, and molecular weight distribution (Mw/Mn) is [number average molecular weight] 1.2-5.0, and molecular weight is characterized by 100,000 or more components containing one to 20% of the weight.

[Claim 2] The polytrimethylene terphthalate polymer according to claim 1 characterized by Mw/Mn being 1.5-4.5.

[Claim 3] The polytrimethylene terphthalate polymer according to claim 1 or 2 with which molecular weight is characterized by 100,000 or more components containing two to 15% of the weight.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12780

(P 2 0 0 3 - 1 2 7 8 0 A)

(43) 公開日 平成15年1月15日(2003.1.15)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テ-マコード (参考)

C08G 63/183

C08G 63/183

4J029

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全4頁)

(21) 出願番号 特願2002-120557(P2002-120557)

(22) 出願日 平成14年4月23日(2002.4.23)

(31) 優先権主張番号 特願2001-132321(P2001-132321)

(32) 優先日 平成13年4月27日(2001.4.27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 中村 秀樹

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB01 AC01 AD01 AD10

AE01 BA04 BA08 CB06A

(54) 【発明の名称】 ポリトリメチレンテレフタレート重合体

(57) 【要約】

【課題】 機械的特性に優れ、かつ高温・高湿下での機械的強度の保持を著しく向上させたポリトリメチレンテレフタレート重合体を供給する。

【解決手段】 数平均分子量が1000~100,000、分子量分布(Mw/Mn)が1.2~5.0であり、かつ分子量が100,000以上の成分が、1~20重量%含有されることを特徴とするポリトリメチレンテレフタレート重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が1000～100,000、分子量分布(Mw/Mn)が1.2～5.0であり、かつ分子量が100,000以上の成分が、1～20重量%含有されることを特徴とするポリトリメチレンテレフタレート重合体。

【請求項2】 Mw/Mnが1.5～4.5であることを特徴とする請求項1記載のポリトリメチレンテレフタレート重合体。

【請求項3】 分子量が100,000以上の成分が、2～15重量%含有されることを特徴とする請求項1又は2記載のポリトリメチレンテレフタレート重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械的特性、繰返し衝撃疲労特性に優れ、かつ高温・高湿下での機械的強度の保持を著しく向上させたポリトリメチレンテレフタレート重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートに代表される熱可塑性ポリエステルは、機械特性、耐熱性、耐薬品性、耐候性、電気的特性に優れ、自動車材料、電気・電子部品などの広い分野で使用されている。近年、マイクロエレクトロニクス分野などにおける小型化・高集積化の進展に伴い、従来より過酷な条件下での使用に耐えうる成形品材料が要求されてきた。しかしながらこれらの熱可塑性ポリエステル樹脂は高温・高湿下に長時間さらされると、結晶化と熱劣化あるいは加水分解が次第に進行して靱性が低下し、成形品が容易に破壊するという欠点があった。このため、高温・高湿下での耐久性が必要とされる用途においては使用が制限されているのが現状である。

【0003】このような要求特性を改良する方法として、特開昭51-8361号公報では、ある範囲の固有粘度を有するポリトリメチレンテレフタレート（該公報中では、ポリプロピレンテレフタレートで記載）にポリアミドを配合する方法、特開平11-100516号公報では、熱可塑性樹脂にポリトリメチレンテレフタレートを配合する方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭51-8361号公報に開示された方法では、高温時の強度保持についてはある程度の改善が見られるが、ポリアミドには吸湿性があり、耐加水分解性に問題がある。また、特開平11-100516号公報に開示された方法では、熱可塑性樹脂の量に対しポリトリメチレンテレフタレート量が相対的に少なく、ポリトリメチレンテレフタレートがもつ基本特性を損なう問題がある。

【0005】

【発明が解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ある特定の分子量と分子量分布をもつポリトリメチレンテレフタレートが、優れた基本特性を損なうことなく、優れた機械特性と繰返し衝撃疲労特性、および高温・高湿下での機械強度の保持を兼ね備え得ることを見出し本発明に至った。しかも、ポリトリメチレンテレフタレートがもつ優れた基本特性を損なうことなく達成することができた。

【0006】すなわち本発明は、(1)数平均分子量が1000～100,000、分子量分布(Mw/Mn)が1.2～5.0であり、かつ分子量が100,000以上の成分が、1～20重量%含有されるポリトリメチレンテレフタレート重合体、(2)Mw/Mnが1.5～4.5である上記ポリトリメチレンテレフタレート重合体、および(3)分子量が100,000以上の成分が、2～15重量%含有される上記1又は2ポリトリメチレンテレフタレート重合体である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明のポリトリメチレンテレフタレート重合体について詳細に説明する。本発明におけるポリトリメチレンテレフタレート（以下、PTTと略称することがある。）とは、酸成分としてテレフタル酸を用い、グリコール成分としてトリメチレングリコールを80モル%以上含有したポリエステルポリマーを示している。本発明においてトリメチレングリコールとしては、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,1-プロパンジオール、2,2-プロパンジオール、あるいはこれらの混合物の中から選ばれるが、安定性の観点から1,3-プロパンジオールが特に好ましい。

【0008】その他の酸成分としては、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；ε-オキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等のオキシジカルボン酸が例示される。

【0009】他のグリコール成分としてはエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、キシリレングリコール、ジエチレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、ハイドロキノンなどが例示される。また、上述のポリエステル成分に分岐成分、例えばトリカルバリル酸、トリメシ酸、トリメリット酸等の三官能または四官能のエステル形成

能を持つ酸またはグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリットなどの三官能または四官能のエステル形成能を持つアルコールを共重合してもよく、その場合にそれらは全ジカルボン酸成分の1.0モル%以下、好ましくは、0.5モル%以下、さらに好ましくは、0.3モル%以下である。

【0010】更に、PTTはこれら共重合成分を2種類以上組み合わせ使用しても構わない。本発明に用いられるPTTの製造方法としては、種々の方法が提案されている(特開昭51-140992号公報、特開平5-262862号公報、特開平8-311177号公報等) 例えば溶融重縮合反応またはこれと固相重縮合反応とを組み合わせた方法等によって製造できる。例えばテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体(例えばジメチルエステル、モノメチルエステル等の低級アルキルエステル)とトリメチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とを触媒の存在下、好適な温度・時間で加熱反応させ、更に得られるテレフタル酸のグリコールエステルを触媒の存在下、好適な温度・時間で所望の重合度まで重縮合反応させる方法が挙げられる。

【0011】本発明のPTTは、その数平均分子量が1000~100,000、分子量分布(M_w/M_n)が1.2~5.0であり、かつ分子量100,000以上の成分が、1~20重量%含有される必要がある。上記範囲外であれば、優れた機械的特性と繰り返し衝撃疲労特性、および高温・高湿下での機械的強度の保持の向上は同時には達成されない。好ましくは、 M_w/M_n が1.5~4.5であり、より好ましくは、数平均分子量が5000~50,000であり、かつ M_w/M_n が1.5~4.0であり、さらに好ましくは数平均分子量が12,000~35,000であり、かつ M_w/M_n が1.5~3.5である。

【0012】数平均分子量および分子量分布の測定方法については、例えば分子量測定の方法は、浸透圧法や末端定量法或いはGPC法(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定することができる。例えば、東ソー(株)製HLC-8120及びカラムとして昭和電工(株)HFIP804-803(30cmカラム2本)、キャリアとしてヘキサフルオロイソプロパノール(以後HFIPと呼ぶ)を用い、標準試料としてポリマ

ーラボラトリー社製PMMAを用いて、温度40℃、流量0.5ml/分で測定する方法が挙げられる。また、分子量100,000以上の成分が、1~20重量%、好ましくは、2~15重量%含有することを同時に満足する必要がある。この範囲にすることにより、繰り返し衝撃疲労特性は大幅に改良される。

【0013】また本発明のPTTには、所望に応じて添加剤や充填剤を添加することもできる。例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤などの安定

剤、ガラスファイバー、カーボンファイバー、タルク、ウオラストナイト、ハイドロタルサイトなどの無機フィラー、酸化チタン、カーボンブラック、キナクリドン、酸化鉄、チタニエロー、フタロシアニン、アルミ粉などの顔料、窒化ホウ素等の結晶核剤、グラファイト、二硫化モリブデン、グラフトポリエチレン、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩、PTFE等の固体潤滑剤、エチレンビス脂肪酸アミド等の離型剤、ポリエチレングリコール、導電性カーボンブラック等の帯電防止剤などである。

【0014】本発明のPTTは、従来の成形法例えば射出成形法、ホットランナー射出成形法、アウトサート成形法、インサート成形法、中空射出成形法、金型の高周波加熱射出成形法、圧縮成形法、インフレーション成形、ブロー成形、押出成形法などで成形され、実用させる。好ましくは、射出成形法、ホットランナー射出成形法、アウトサート成形法、インサート成形法、中空射出成形法、金型の高周波加熱射出成形法、押出成形法である。

【0015】本発明のPTTを、所望に応じて他の熱可塑性樹脂とのアロイに用いることができる。熱可塑性樹脂の具体例としては、PTT以外のポリエステル樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂、エチレン/ α -オレフィン樹脂(例えば、エチレン/プロピレン樹脂、エチレン/1-ブテン樹脂など)、ポリスチレン樹脂、スチレン/アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマー等のエラストマー、あるいはこれら熱可塑性樹脂の2種以上の混合物が挙げられる。

【0016】以下、実施例などを用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は実施例などにより何ら限定されるものではない。なお実施例中の主な評価方法および測定値は以下の方法で行った。

(1) 数平均分子量および分子量分布の測定

GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定した。測定条件は、東ソー(株)製HLC-8120及びカラムとして昭和電工(株)HFIP804-803(30cmカラム2本)、キャリアとしてHFIPを用い、標準試料としてポリマ

【0017】(2) 試験片の作成

試験片は、三菱重工製80ton射出成形機にてシリンダー温度250℃、金型温度100℃でASTMの規格片を射出成形にて得た。

(3) 引張強度及び引張伸度

ASTM D-638に準じて行った。

(4) 繰り返し衝撃強度

東洋精器製繰り返し衝撃試験器にて、3.2mm厚みのノッチ付き試験片を用い、23℃、160g荷重×20mmの落下高さ、60回/分の頻度の条件で試験を行い、破壊までの回数を測定した。数値の大きい方が繰り返し衝撃疲労特性に優れる。

【0018】(5) 高温・高湿下での機械強度の保持についての評価

試験片を120℃、100RH%、2atm雰囲気下で50時間放置したサンプルの引張強度を測定し、強度保持率=処理後/処理前×100(%)より引張強度保持率を算出した。

【0019】

【実施例1】エステル化反応器に、1,3-プロパンジオール(以下、PDと略す。)30.4kg及びテレフタル酸(以下、TPAと略す)33.2kg(PD/TPAのモル比=2.0)を仕込み、3039hPaGの制圧下、240℃で4時間エステル化反応を行い、エステル化反応率は95.6%のエステル化反応物を得た。得られたエステル化反応物40kgを重縮合反応缶に移送し、TPA1モルに対しテトラブチルチタネート2×10⁻⁴モルを加え、0.3hPaの減圧下、245℃で2時間重縮合反応を行い、極限粘度0.70のPTTブレポリマーを得た。得られたブレポリマーを130℃で1時間予備乾燥した後、1.3hPaの減圧下、200℃で3時間固相重縮合することにより、PTT重合体を得た。このPTT重合体をGPCで測定すると数平均分子量9500、Mw/Mn=2.7、分子量10万以上の成分が5.5重量%であった。該PTTを120℃×5時間乾燥させた後、射出成形し、試験片を得た。得ら

れた試験片の評価した結果を表1に示す。

【0020】

【実施例2、3、4】実施例1において、固相重縮合の温度及び時間を変えることにより、数平均分子量、分子量分布の異なるPTT重合体を得た。GPCで測定したところ、それぞれ数平均分子量21000、Mw/Mn=2.1、分子量10万以上の成分が10.0重量%および数平均分子量5300、Mw/Mn=1.8、分子量10万以上の成分が3.7重量%および数平均分子量15000、Mw/Mn=2.6、分子量10万以上の成分が8.7重量%であった。該PTTを実施例1と同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0021】

【実施例5、6】実施例1において、PDの一部、10モル%をエチレングリコールまたはテトラメチレングリコールとした以外は、実施例1と同様な操作を行い、PTT共重合体を得た。GPCでの測定結果、およびそれら共重合体を用いた評価結果を表1に示す。

【0022】

【比較例1】実施例1において、固相重縮合の温度及び時間を変えることにより、数平均分子量、分子量分布の異なるPTT重合体を得た。GPCでの測定結果、およびそれら共重合体を用いた評価結果を表1に示す。

【0023】

【比較例2】実施例1において、熔融重合の時間を4時間にし、固相重縮合を行わずにPTT重合体を得た。GPCでの測定結果、およびそれら共重合体を用いた評価結果を表1に示す

【0024】

【表1】

	GPC測定結果			評価結果			
	Mn	Mw/Mn	分子量10万以上の成分が占める割合	引張強度	引張伸度	繰り返し衝撃強度	高温高湿下での引張強度保持率
			%	MPa	%	回	%
実施例1	9500	2.7	5.5	57.6	>150	5500	70
実施例2	21000	2.1	10.0	59.3	>150	9700	75
実施例3	5300	1.8	3.7	57.1	>150	5200	73
実施例4	15000	2.6	8.7	59.5	>150	9200	75
実施例5	10000	2.9	6.7	59.7	>150	6000	72
実施例6	9200	3.1	5.9	56.7	>150	5600	75
比較例1	8300	5.5	6.0	49.0	74	2100	20
比較例2	950	3.5	0.8	42.9	12	170	40

【0025】表1の結果で示すように、ある特定の分子量と分子量分布をもつポリトリメチレンテレフタレートが、優れた機械特性と繰り返し衝撃疲労特性、および高温・高湿下での機械強度の保持が達成される。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、優れた機械特性と繰り

返し衝撃疲労特性、および高温・高湿下での機械強度の保持が可能な重合体を提供でき、マイクロエレクトロニクス分野、自動車分野などにおける小型化・高集積化の進展に伴う、過酷な条件下での使用に耐えうる成形品材料を提供できる。